

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-147868

(43)Date of publication of application : 06.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

(21)Application number : 07-300235

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 17.11.1995

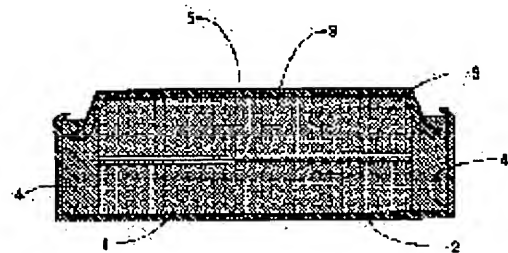
(72)Inventor : YAMAGUCHI TAKITARO

(54) SULFIDE SECONDARY BATTERY AND ACTIVATED CARBON FIBER FOR ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sulfide secondary battery which is excellent in high efficiency discharging and whose degradation by charging-discharging is reduced by using activated carbon fiber as a positive electrode material.

SOLUTION: Activated carbon fiber is used as a positive electrode material in a sulfide type secondary battery. Either of a petroleum-coal pitch type, a phenolic resin type, a polyacrylonitrile type and a rayon type can be used as the activated carbon fiber. These activated carbon fibers form an electric network, and contribute to high efficiency discharge. The activated carbon fiber is preferably woven fabric and paper. The activated carbon fiber preferably has the high specific surface area. In these activated carbon fibers, since micropores contributory to adsorption are directly opened in a fiber surface, a sulfide compound is speedily and reliably adsorbed. The micropore distribution of this activated carbon fiber is comparatively narrow, and is less than 2000 in molecular weight, and is particularly suitable for adsorbing molecules of about 100 to 500.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

11017 U.S. PTO
10/072907
02/12/02

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-147868

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) IntCl.⁶

H 0 1 M 4/60

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/60

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-300235

(22) 出願日 平成7年(1995)11月17日

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者 山口 滝太郎

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社

内

(74) 代理人 弁理士 瀧野 秀雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 スルフィド系二次電池及び電極材用活性炭素繊維

(57) 【要約】

【課題】 高率放電に優れ、充放電による劣化の少ないスルフィド系二次電池を提供する。

【解決手段】 活性炭素繊維を正極電極材として有するジスルフィド系二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭素繊維を正極電極材として有することを特徴とするスルフィド系二次電池。

【請求項2】 スルフィド系化合物及び／またはその還元物を吸着保持することを特徴とする電極材用活性炭素繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スルフィド系化合物を正極活物質に用いる非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】有機ジスルフィド化合物などのスルフィド系化合物をリチウム二次電池に応用した場合、電解還元により硫黄-硫黄結合が開裂されて硫黄-リチウムイオン結合が生成し、電解酸化により上記硫黄-リチウムイオン結合が開裂されて元の硫黄-硫黄結合を生成する化合物であり、リチウム二次電池の正極活物質として用いると高エネルギー密度が得られるとして注目を浴びつつある。

【0003】ところが、上記スルフィド系化合物を正極活物質として用いた非水二次電池（以下「スルフィド系二次電池」と云う）は、正極活物質の性質により電子移動が極めて遅く、そのため、実用的な電流を取り出すには60℃程度の加熱を行う必要があり、従って応用可能範囲が限られていた。

【0004】更に、これらスルフィド系化合物は、リチウム系二次電池で用いられる電解液（非水溶媒）に可溶である。そのため、これら非水溶媒にリチウム塩を溶解させた有機電解質を用いることが困難で、ポリマー電解質等の固形或いはゲル状の電解質を用いる必要があった。

【0005】また、スルフィド系化合物は電子伝導性に乏しいことから、黒鉛粉末等の導電材及び高分子固体電解質と混合した組成物として用いられていた。しかし、これら組成物においても、電子とイオンとのネットワークが形成されず、その結果分極が大きくなると云う欠点があった。

【0006】これらの問題点を解決する手段として、スルフィド系化合物と電極触媒及び導電材として作用するポリアニリンを担持した活性炭を用いることが報告されている（特開平4-359865号公報）。このような構成により、正極活物質の酸化及び還元の手速が速くなり、室温下の大電流での充放電が可能になることが報告されている。

【0007】しかし、ニッケル-カドミウム電池、或いはニッケル-水素電池等の水系電解液を用いる二次電池と比較すると、電極の厚みを大きくしたときに高率放電特性が低下するため電池を大型化（大容量化）するのが困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高率放電に優れ、充放電による劣化の少ないスルフィド系二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のジスルフィド系二次電池は上記課題を解決するために、請求項1に記載のように活性炭素繊維を正極電極材として有する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、活性炭素繊維としては、石油・石炭ピッチ系、フェノール樹脂系、ポリアクリロニトリル系、レーヨン系等の一般に知られているものいずれも用いることができる。これら活性炭素繊維は繊維形状を有するため、電氣的ネットワークを形成して、高率放電に寄与するものである。ここで活性炭素繊維は一般にフェルト、織布や不織布やニット、マット、紙、トウ、ストランド、チョップドファイバー、ミルドファイバー等の形状のものが入手可能であるが、電氣的ネットワークとしての役割や取扱性を考慮すると織布や紙（但し電極材として用いた場合に障害を引き起こすおそれのない物質（例えばポリオレフィン系バインダ）と活性炭素繊維とで構成されるもの）等であることが望ましい。

【0011】活性炭素繊維の比表面積が高いほど活物質を多く吸着できるので、高比表面積であることが望ましく、具体的には1000m²/g以上であることが望ましい。なお、これら活性炭素繊維では、吸着に寄与する細孔が繊維表面に直接開口しているため、スルフィド系化合物の吸着が迅速でかつ確実である。また、同時に活性炭素繊維の細孔分布は比較的狭く、かつ、分子量が2000未満、特に100～500程度の分子の吸着に適した細孔が多いので、スルフィド系化合物の吸着に適している。ここで上記の種々の活性炭素繊維の内、ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維は他の原料から得られる活性炭素繊維に比べ、大きい細孔が多いため、比較的分子の大きいスルフィド系化合物（スルフィド系化合物からなるオリゴマーやポリマー等も含む）の吸着に適している。

【0012】上記のような市販の活性炭素繊維は、原料繊維を直接、或いは原料繊維を不融化または耐酸化したもの、一般に800～1000℃の温度下で二酸化炭素や水蒸気などの活性化ガスで賦活処理して製造したものであり、従って炭素系導電材料としては比較的導電率が低い。ここで、これらを更にアルゴンガス、或いは、窒素等の非活性ガス雰囲気中で1000℃以上の高温で処理することによって高導電率のものとすることができ、また、同時に細孔分布や吸着特性を調整することができる。なお、これら活性炭素繊維には金属塩等のいわゆる灰分が含まれている場合もあるが、これらによる障害を予防するためには酸洗浄等の手段を応用することができる。

【0013】活性炭素繊維に活物質であるスルフィド系化合物を担持させるには、これら活物質となるスルフィド系物質を溶解させた溶液に活性炭素繊維を浸漬することで行うことができる。なお、本発明で云うスルフィド系化合物とは、電気的処理により開裂可能な硫黄-硫黄結合（ジスルフィド結合）を有するもの、或いは電気的処理によって硫黄-硫黄を形成するものであれば良く、したがって硫黄-硫黄-硫黄結合等のポリスルフィド結合を有するものや、このようなポリスルフィド結合を形成するものであっても良い。

【0014】

【実施例】

《実施例1》

〔活性炭素繊維への活物質の吸着〕活性炭素繊維としてはユニチカ製A-20（石炭ピッチ系活性炭素繊維、比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、チョップドファイバー）を、アセトンで充分洗浄し、 120°C で乾燥後用いた。

【0015】まず、活性炭素繊維への活物質の吸着について検討した。活物質としては、硫黄-硫黄結合を有する2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアアジアゾール（以下「DMcT」とも云う）を用いた。上記活性炭素繊維 100mg を、表1に示した溶媒に2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアアジアゾール（関東化学製）を10重量%になるよう溶解して得た溶液 50ml に12時間浸漬し、その後この溶液を汙別除去して 120°C で乾燥し、次いでアセトンで充分洗浄した後に 120°C の真空乾燥を行い、その重量変化を調べた。その結果も併せて表1に示す。なお、この表1には示さなかったが、ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドを溶媒として2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアアジアゾールの溶解を試みたが、異臭（刺激臭）がしたため、以後の検討を行わなかった。

【0016】

【表1】

溶媒	処理後重量	吸着量
アセトン	150mg	50重量%
1mol/l-NaOH aq	130mg	30重量%
1mol/l-LiOH aq	150mg	50重量%

【0017】〔電気化学的評価〕上記の活性炭素繊維のうち、アセトンを溶媒として活物質を吸着させた活性炭素繊維について、サイクリックボルタモグラムの電気化学的評価を行った。すなわち、図1に示すような3極式セルAを用いて評価した。この三極式セルAは、対極Bでの発生ガスが作用電極C側に移行しないような構造となっていて、作用電極室と対極室との間には多孔質ガラスからなる隔壁Dがある。また参照電極Eとの間に溶液によるIR降下を防止するためルギン管Fが設けられている。

【0018】ここで作用電極Cとして活物質を吸着させた上記活性炭素繊維をチタン製メッシュで挟んだものを用い、対極には金属リチウム線、参照電極Fには銀線を用いた。また、電解質として過塩素酸リチウムを1mol/lの濃度でγ-ブチロラクトンに溶解した溶液を電解液として用いた。

【0019】ここで、室温で、 $-1.8\sim+1.8\text{Vvs. Ag}$ の電位掃引幅で、 2mV/sec の掃引速度で測定したサイクリックボルタモグラムの図2に曲線aとして示す（実施例1）。なお、比較のため、上記と同様に但し2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアアジアゾール溶液への浸漬処理を行っていない活性炭素繊維をチタン製メッシュに挟んだものを作用電極として（b：比較例1）、或いは、活性炭素繊維も用いずに単にチタン製メッシュを作用電極として（c：比較例2）、同様に

サイクリックボルタモグラムの図2に曲線b及び曲線cとして示した。

【0020】図2の曲線aにより、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアアジアゾールを担持した活性炭素繊維は二次電池電極材として働いていることが判る。一方、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアアジアゾール溶液への浸漬を行っていない活性炭素繊維を挟んだチタン製メッシュの場合（図2中曲線b）では、電流は若干流れるものの、その値は曲線aに比べると小さい。また、チタン製メッシュのみの場合（図2中曲線c）では電流が殆ど流れない。

【0021】上記曲線aと曲線bとにおける電流値の違いにより、活性炭素繊維に担持された2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアアジアゾールが二次電池の電極活物質として働いていることが確認された。なおここで、この活性炭素繊維に担持された2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアアジアゾールが充放電によって脱着（脱離）するものであると、充放電を繰り返した場合放電容量が減少するおそれがある。ここで、その脱着の有無について調べた。

【0022】すなわち、上記サイクリックボルタモグラムと同様の条件で充放電を10サイクル繰り返した後、作用極を取り出し、この作用極を電解液と同組成の溶液で繰り返し洗浄した。次いで、新たな電解液を用いて再度図1に示したのと同様の三極式セルを組み、再度サイ

クリックボルタモグラムを上記と同条件で調べたところ、図2における曲線aに完全に一致した。

【0023】このことにより、活性炭素繊維に担持された2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールは、充放電によっても活性炭素繊維から脱離しないことが確認された。従ってこのような2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールを担持した活性炭素繊維を電極材として用いた場合、従来問題となっていた充放電の繰り返しによって引き起こされていた活物質の遊離による放電容量の低下が生じない。このことから電子とイオンとのネットワークが完全なものとなっていることが判る。

【0024】《実施例2》次いで扁平型電池による検討を行った。すなわち実施例1と同様にアセトンを溶媒として2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールを担持させた活性炭素繊維を用いて、図3にその断面を示すような電池Iを組み立てた。図中符号1は上記活物質が担持された活性炭素繊維からなる正極で、その一面は正極缶2内面に接している。正極の他面はポリプロピレン製不織布のセパレータ6を介して、金属リチウムからなる負極3（厚さ1mm）の一面に対向している。負極3の他方の面は負極缶5に接している。なお、正極1が負極缶5に、そして負極3が正極缶1に接触しないようポリプロピレン製の絶縁パッキング4が正極缶2内壁面に固定されていて、かつ、このパッキング4によってこの電池I内が電池外部に対して気密に保たれている。なお、この電池内部は1mol / l過塩素酸リチウムのγ-ブチロラクトン溶液で満たされている。なお、上記電池Iの組立はすべてアルゴン雰囲気内で行った。

【0025】電池Iに0.1CmAの電流規制で10時間の充電を行い、その後0.01CmA、0.1CmA、0.3CmA、1CmA及び2CmAの電流規制で電圧が2.0Vとなるまで放電を行った。このとき各放電レートにおける、充電容量と放電容量との比である利用率を図4に示す。なお、上記において単位「CmA」とは満充電の電池を1時間で完全放電させる電流量の設定値を表す単位である。

【0026】また比較例3として活性炭を用いた電池IIを作製した。正極活物質として2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール（関東化学製、粉状）50重量部、ポリアニリン（日東電工製、粉状）25部、及び活性炭（大阪ガス製M-20、比表面積：2000m²/g、粉状）25重量部を混練機で混合した後、プレス機で加圧成形し、次いで50℃で24時間真空乾燥を行って、厚さ3.5mmの電極板を得た。これを正極として用いて、かつ、活物質が電池Iと同量となるようにして電池Iと同様に電池IIを作製し、この電池IIについ

て電池Aと同様に利用率を調べた。その結果を図4に示す。

【0027】図4により、本発明に係る電池Iはポリアニリンを用いた電池IIに比べて大電流での充放電においても高い利用率を保持できることが判る。なお、これら電池I及び電池IIに関して100回の充放電を繰り返し、その放電容量の変化を調べたところ、電池IIの容量は初回放電時の容量に比べ低下が大きかった。一方、電池Iでは容量低下は少なく、電池IIでの低下量の1/10程度であった。

【0028】

【発明の効果】本発明に係る電極は、繊維状の形態を有する活性炭素繊維を用いるため、電気的なネットワークが形成されやすく、従来の粉状の活性炭を用いたものに比べて内部抵抗の少ない電池を形成することができ、そのため、充電エネルギーを有効に利用することができる。

【0029】また、活性炭素繊維は、活物質であるスルフィド系化合物を吸着する際に有効なマイクロポアを繊維表面に有するため、スルフィド系化合物は直接これに吸着されて確実に担持されることが考えられる。その結果サイクル特性の長寿命化が可能となる。

【0030】なお、従来用いられてきた活性炭では、スルフィド系化合物が活性炭表面に開口し、吸着に関与しないマクロポア、このマクロポア内に開口し同様に吸着に殆ど関与しないトランジショナルポアを経由した後、このトランジショナルポアに内に開口するマイクロポアに到達した分子のみが吸着されるため、確実に吸着されることが困難であってかつ脱離しやすく、そのため充放電を繰り返すに従い電気容量の低下が生じるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】三極式セルを示す図である。

【図2】実施例1、比較例1及び比較例2でのサイクルクリックボルタモグラムである。

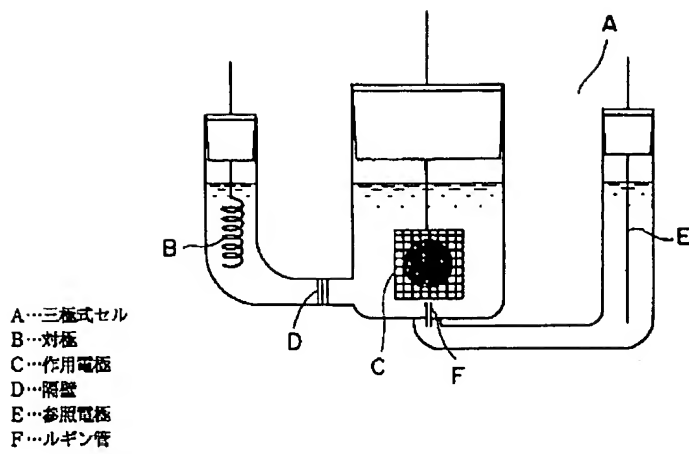
【図3】本発明のスルフィド-リチウム二次電池の断面図である。

【図4】実施例2及び比較例3の電池における放電レートを変化させたときの利用率を示す図である。

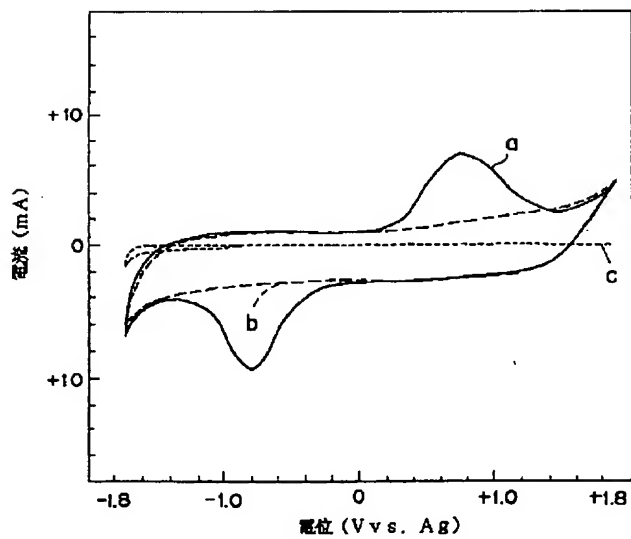
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極缶
- 3 負極
- 4 絶縁パッキング
- 5 負極缶
- 6 セパレータ

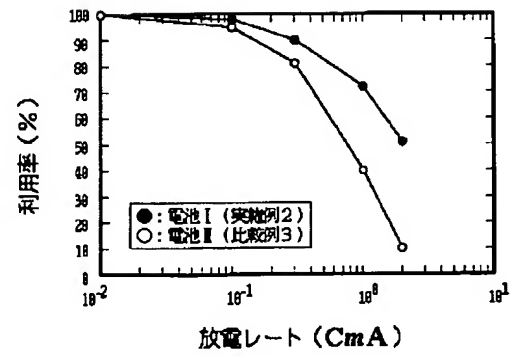
【図1】



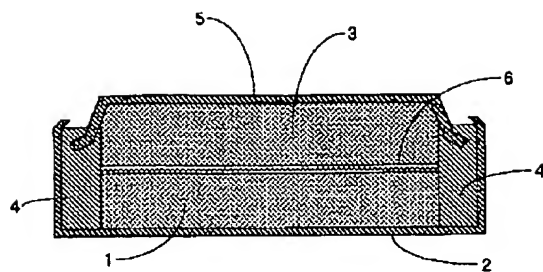
【図2】



【図4】



【図3】



- 1 … 正極
- 2 … 正極缶
- 3 … 負極
- 4 … 絶縁パッキング
- 5 … 負極缶
- 6 … セパレータ